

Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch dieses Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen bzw. Iso-
- 10 merisierung von ungesättigten Nitrilen.

10

Für Hydrocyanierungen von Alkenen sind Nickelkomplexe von Phosphorliganden geeignete Katalysatoren. So sind beispielsweise Nickelkomplexe mit einzähnigen Phosphiten bekannt, welche die Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung aus isomeren Pentennitrilen katalysieren. Diese Katalysatoren eignen sich

15

auch in einer sich anschließenden Isomerisierung des verzweigten 2-Methyl-3-butennitrils zu linearem 3-Pentennitril und der Hydrocyanierung des 3-Pentennitrils zu Adiponitril, einem wichtigen Zwischenstoff in der Herstellung von Nylon.

20

US 3,903,120 beschreibt die Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit einzähnigen Phosphitliganden ausgehend von Nickelpulver. Die phosphorhaltigen Liganden haben dabei die allgemeine Formel PZ_3 , worin Z einer Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe entspricht. Bei diesem Verfahren wird feinverteiltes elementares Nickel verwendet. Darüber hinaus wird die Umsetzung bevorzugt in der Gegenwart eines nitrilhaltigen Lösemittels und in Gegenwart eines Überschusses an Ligand durchgeführt.

25

US 3,846,461 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit Triorganophosphit-Liganden durch Reaktion von Triorganophosphit-Verbindungen mit Nickelchlorid in der Gegenwart eines feinverteilten Reduktionsmetalls, das elektropositiver als Nickel ist. Die Umsetzung gemäß US 3,846,461 findet in Gegenwart eines Promotors statt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_3 , NH_4X , $Zn(NH_3)_2X_2$ und Mischungen von NH_4X und ZnX_2 , worin X einem Halogenid entspricht.

30

- 35 Neue Entwicklungen haben gezeigt, dass es vorteilhaft ist, bei der Hydrocyanierung von Alkenen Nickelkomplexe mit Chelatliganden (mehrzählige Liganden) einzusetzen, da mit diesen bei erhöhter Standzeit sowohl höhere Aktivitäten als auch höhere Selektivitäten erzielt werden können. Die oben beschriebenen Verfahren des Standes der Technik eignen sich nicht zur Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden. Aus dem Stand der Technik sind allerdings auch Verfahren bekannt, welche die Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden ermöglichen.
- 40

US 5,523,453 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nickelhaltigen Hydrocyanierungskatalysatoren, die zweizählige Phosphor-Liganden enthalten. Die Herstellung dieser Komplexe erfolgt ausgehend von löslichen Nickel(0)-Komplexen durch Umkomplexierung mit Chelatliganden. Als Ausgangsverbindungen werden Ni(COD)₂ oder (oTTP)₂Ni(C₂H₄) verwendet (COD = 1,5-Cyclooctadien; oTTP = P(O-ortho-C₆H₄CH₃)₃). Dieses Verfahren ist aufgrund der aufwändigen Herstellung der Nickel-Ausgangsverbindungen kostenintensiv.

Alternativ besteht die Möglichkeit, Nickel(0)-Komplexe ausgehend von zweiwertigen Nickelverbindungen und Chelatliganden durch Reduktion herzustellen. Bei dieser Methode muss im Allgemeinen bei hohen Temperaturen gearbeitet werden, so dass sich thermisch labile Liganden im Komplex gegebenenfalls zersetzen.

US 2003/0100442 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Chelatkomplexes, bei dem in Gegenwart eines Chelatliganden und eines nitrilhaltigen Lösemittels Nickelchlorid mit einem elektropositiveren Metall als Nickel, insbesondere Zink oder Eisen, reduziert wird. Um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen, wird ein Überschuss an Nickelsalz verwendet, der im Anschluss an die Komplexierung wieder abgetrennt werden muss. Das Verfahren wird in der Regel mit wasserhaltigem Nickelchlorid durchgeführt, was insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden zu deren Zersetzung führen kann. Wenn man, insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden, mit wasserfreiem Nickelchlorid arbeitet, ist es gemäß US 2003/0100442 A1 wesentlich, dass das Nickelchlorid zunächst nach einem speziellen Verfahren getrocknet wird, bei dem sehr kleine Teilchen mit großer Oberfläche und damit hoher Reaktivität erhalten werden. Ein Nachteil des Verfahrens liegt insbesondere darin, dass dieser durch Sprühtrocknung hergestellte Feinstaub von Nickelchlorid krebserregend ist. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass im Allgemeinen bei erhöhten Reaktionstemperaturen gearbeitet wird, was insbesondere bei temperaturlabilen Liganden zur Zersetzung des Liganden oder des Komplexes führen kann. Weiterhin ist nachteilig, dass mit einem Überschuss an Reagenzien gearbeitet werden muss, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen. Diese Überschüsse müssen nach Beendigung der Reaktion aufwändig entfernt und gegebenenfalls rückgeführt werden.

GB 1 000 477 und BE 621 207 betreffen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen durch Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen unter Verwendung von phosphorhaltigen Liganden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen mit Phosphorliganden bereitzustellen, das die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik im Wesentlichen vermeidet. Dabei soll insbesondere eine wasserfreie Nickelquelle verwendet werden, damit hydrolyselabile Ligan-

- den während der Komplexierung nicht zersetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sollen darüber hinaus vorzugsweise schonend sein, damit sich temperaturlabile Liganden und die entstehenden Komplexe nicht zersetzen. Darüber hinaus sollte das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise ermöglichen, dass kein oder nur ein geringer Überschuss der Reagenzien eingesetzt wird, damit eine Abtrennung dieser Stoffe – nach der Herstellung des Komplexes – möglichst nicht nötig ist. Auch soll sich das Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen mit Chelatliganden eignen.
- 10 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes gelöst, der mindestens ein Nickel-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden enthält.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-Ether-Addukt in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Das Lösemittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezüglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder Mischungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

- Vorzugsweise wird ein inertes Lösemittel verwendet.

- Die Konzentration des Lösemittels beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Massen-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Massen-%, insbesondere 30 bis 60 Massen-%, jeweils bezogen auf die fertige Reaktionsmischung.

- Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Nickel(II)-Ether-Addukt ist vorzugsweise wasserfrei und enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein Nickelhalogenid.

Als Nickelhalogenid kommen Nickelchlorid, Nickelbromid und Nickeliodid in Frage. Bevorzugt ist Nickelchlorid.

5 Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Nickel(II)-Ether-Addukt umfasst vorzugsweise einen sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen oder gemischten sauerstoff-schwefelhaltigen Ether. Dieser ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Di-sec-butylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und
10 Triethylenglykoldialkylether. Als Ethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Ethylenglykoldimethylether (1,2-Dimethoxyethan, Glyme) und Ethylenglykoldiethylether verwendet. Als Diethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) verwendet. Als Triethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Triethylenglykoldimethylether (Triglyme) verwendet.

15 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des Nickel(II)chlorid-Ethylenglykoldimethylether-Addukts ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$), des Nickel(II)chlorid-Dioxan-Addukts ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$) und des Nickel(II)bromid-Ethylenglykoldimethylether-Addukts ($\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$) bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung
20 von $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$, welches sich beispielsweise gemäß Beispiel 2 der DE 2 052 412 herstellen lässt. Dabei wird Nickelchlorid-Dihydrat in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan mit Triethylorthoformiat als Dehydratisierungsmittel umgesetzt. Alternativ kann die Umsetzung auch mit Hilfe von Trimethylorthoformiat durchgeführt werden. $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ und $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ lassen sich in analogen Reaktionen herstellen, wobei Dioxan statt 1,2-
25 Dimethoxyethan bzw. Nickelbromid-Hydrat statt Nickelchlorid-Hydrat eingesetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Nickel(II)-Ether-Addukt dadurch hergestellt, dass man eine wässrige Lösung des Nickelhalogenids mit dem jeweiligen Ether und einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter
30 Rühren, versetzt und anschließend Wasser und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt. Das Verdünnungsmittel wird dabei bevorzugt aus der oben für die Komplexbildung geeigneten Gruppe von Lösemitteln gewählt. Die Entfernung von Wasser und gegebenenfalls überschüssigem Ether erfolgt vorzugsweise durch Destillation. Eine detaillierte Beschreibung der Nickel(II)-Ether-Addukt-Synthese folgt weiter unten.

35 Es ist möglich, das Nickel(II)-Ether-Addukt direkt in der so erhaltenen Lösung bzw. Suspension zur Herstellung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe zu verwenden. Alternativ kann das Addukt auch zunächst isoliert und gegebenenfalls getrocknet werden und zur Herstellung des Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes wieder gelöst bzw.
40 resuspendiert werden. Eine Isolierung des Adduktes aus der Suspension kann durch dem Fachmann an sich bekannte Verfahren erfolgen, wie Filtration, Zentrifugation, Sedimentation oder durch Hydrocyclone, wie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia

of Industrial Chemistry, Unit Operation I, Vol. B2, VCH, Weinheim, 1988, in Kapitel 10, Seiten 10-1 bis 10-59, Kapitel 11, Seiten 11-1 bis 11-27 und Kapitel 12, Seiten 12-1 bis 12-61, beschrieben.

5 Liganden

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden phosphorhaltige Ligandeneingesetzt, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosponiten.

10

Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:



- 15 Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

Erfindungsgemäß sind X^1 , X^2 , X^3 unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel $P(R^1R^2R^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel $P(OR^1)(R^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 weiter unten genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$ oder $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$ oder $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen X^1 , X^2 und X^3 für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$ mit den für R^1 , R^2 und R^3 weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

Erfindungsgemäß stehen R^1 , R^2 , R^3 unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als R^1 , R^2 und R^3 kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlen-

stoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 nicht miteinander direkt verbunden.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 Phenyl-Gruppen sein.

10

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R^1 , R^2 und R^3 o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a

15



eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende Bedingungen gelten: $w + x + y + z = 3$ und $w, z \leq 2$.

20

Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)₂P, (p-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (p-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)₃P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)₂P (o-Tolyl-O-)₂(m-Tolyl-O-)P, oder Gemische solcher Verbindungen.

25

Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-)₃P, (m-Tolyl-O-)₂(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)₂P und (p-Tolyl-O-)₃P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

35

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphite der Formel I b in Betracht:



40

mit

- 5 R^1 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,
- 10 R^2 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,
- 15 R^3 : aromatischer Rest mit einem C_1 - C_{18} -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,
- 20 R^4 : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für R^1 , R^2 und R^3 definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,
- 25 x : 1 oder 2,

y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass $x+y+z+p = 3$.

35 Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest R^1 kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

40 Als Rest R^2 sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

Als Rest R^3 kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

- 5 Rest R^4 ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

- Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R¹, R² und R³ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, und R⁴ Phenyl ist.

- Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R¹ der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R¹ der o-Tolylrest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R¹ der 1-Naphthylrest, R² der m-Tolylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R¹ der o-Tolylrest, R² der 2-Naphthylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R¹ der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R² der 2-Naphthylrest und R³ der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

- a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,
- b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- c) den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R¹OH, R²OH, R³OH und R⁴OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.

Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

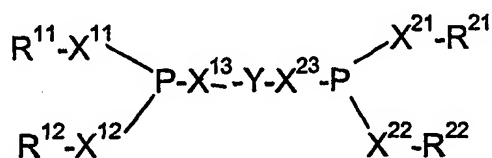
- 5 Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R^1OH , R^2OH , R^3OH und R^4OH oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

- 10 Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist PCl_3 . Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der
15 DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

20

Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzählig, insbesondere zweizählig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II



(II)

25

auf, worin bedeuten

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

30

R^{11}, R^{12}

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

R^{21}, R^{22}

unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

35

Y

Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} , X^{13} , X^{21} , X^{22} , X^{23} Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

- 10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} und X^{12} Sauerstoff und X^{13} eine Einzelbindung oder X^{11} und X^{13} Sauerstoff und X^{12} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} und X^{22} Sauerstoff und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} und X^{23} Sauerstoff und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinitis oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

- 20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{13} Sauerstoff und X^{11} und X^{12} eine Einzelbindung oder X^{11} Sauerstoff und X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{23} Sauerstoff und X^{21} und X^{22} eine Einzelbindung oder X^{21} Sauerstoff und X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinitis oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinitis, sein kann.

- 30 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X^{11} , X^{12} und X^{13} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{11} , X^{12} und X^{13} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X^{21} , X^{22} und X^{23} Sauerstoff oder X^{21} , X^{22} und X^{23} eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit X^{21} , X^{22} und X^{23} umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

- 35 Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).
- 40

- Die Reste R^{11} und R^{12} können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R^{11} und R^{12} Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.
- Die Reste R^{21} und R^{22} können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R^{21} und R^{22} Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.
- Die Reste R^{11} und R^{12} können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste R^{21} und R^{22} können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste R^{11} , R^{12} , R^{21} und R^{22} können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135

genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 30 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

35 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen DE 103 50 999.2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

40 Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b

5



10 worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, R^4 Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y, z, p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass $x+y+z+p = 3$ ist; und deren Mischungen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Konzentration des Liganden in dem Lösemittel vorzugsweise 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-%.

15

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der zu verwendende Ligand auch in einer Ligandlösung vorliegen, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt wurde und an Nickel(0) abgereichert ist. Diese „Rück-Katalysatorlösung“ hat im Allgemeinen die folgende Zusammensetzung:

20

- 2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Pentennitrile,
- 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% Adipodinitril,
- 25 - 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% andere Nitrile,
- 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 90 Gew.-% phosphorhaltiger Ligand und
- 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1 Gew.-% Nickel(0).

30

Der in der Rück-Katalysatorlösung enthaltene freie Ligand kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren somit wieder zu einem Nickel(0)-Komplex umgesetzt werden.

35

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reduktionsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die elektropositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hydriden und Wasserstoff.

40

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall, das elektropositiver als Nickel ist, verwendet wird, so ist dieses Metall vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Lithium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Titan, Vanadium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Blei und Thorium. Besonders bevorzugt sind hierbei Eisen

und Zink. Wird Aluminium als Reduktionsmittel verwendet, so ist es von Vorteil, wenn dieses durch Reaktion mit einer katalytischen Menge Quecksilber(II)-Salz oder Metallalkyl voraktiviert wird. Bevorzugt wird für die Voraktivierung Triethylaluminium in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Mol.-%, verwendet. Das Reduktionsmetall ist vorzugsweise fein verteilt, wobei der Ausdruck „fein verteilt“ bedeutet, dass das Metall in einer Partikelgröße von weniger als 10 mesh, besonders bevorzugt weniger als 20 mesh, verwendet wird.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall verwendet wird, das elektropositiver ist als Nickel, so beträgt die Menge an Metall vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmasse.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel Metallalkyle verwendet werden, so handelt es sich bevorzugt um Lithiumalkyle, Natriumalkyle, Magnesiumalkyle, insbesondere Grignard-Reagenzien, Zinkalkyle oder Aluminiumalkyle. Besonders bevorzugt sind Aluminiumalkyle, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium oder Mischungen hiervon, insbesondere Triethylaluminium. Die Metallalkyle können in Substanz oder gelöst in einem inerten organischen Lösesmittel, wie Hexan, Heptan oder Toluol, eingesetzt werden.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren komplexe Hydride als Reduktionsmittel verwendet werden, so werden bevorzugt Metallaluminiumhydride, wie Lithiumaluminiumhydrid, oder Metallborhydride, wie Natriumborhydrid, eingesetzt.

Das molare Verhältnis der Redoxäquivalente zwischen der Nickel(II)-Quelle und dem Reduktionsmittel beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Dauer des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 1 bis 3 Stunden.

Das molare Verhältnis zwischen Nickel(II)-Ether-Addukt und Ligand beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2. Die Reduktion findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 90 °C, besonders bevorzugt 35 bis 80 °C, insbesondere 40 bis 70 °C, statt. Erfindungsgemäß ist es allerdings auch möglich, bei höheren Temperaturen zu arbeiten, wobei insbesondere bei der Verwendung von temperaturlabilen Liganden eine Umsetzung bei niedriger Temperatur empfehlenswert ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei beliebigem Druck durchgeführt werden. Aus praktischen Gründen sind Drücke zwischen 0.1 bar abs. und 5 bar abs., vorzugsweise 0.5 bar abs. und 1.5 bar abs., bevorzugt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Inertgas, beispielsweise Argon oder Stickstoff, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batchfahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- 15 (1) Herstellung einer Lösung oder Suspension des mindestens einen Nickel(II)-Ether-Addukts und des mindestens einen Liganden in einem Lösemittel unter Inertgas,
- (2) Rühren der aus Verfahrensschritt (1) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C für einen Zeitraum von 1 Minute bis 24
20 Stunden zur Vorkomplexierung,
- (3) Zugabe des Reduktionsmittels bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C zu der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension,
- 25 (4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C.

Die Vorkomplexierungstemperaturen, Zugabetemperaturen und Umsetzungstemperaturen können, jeweils unabhängig voneinander, 20 °C bis 120 °C betragen. Besonders
30 bevorzugt sind bei der Vorkomplexierung, Zugabe und Umsetzung Temperaturen von 30 °C bis 80 °C.

Die Vorkomplexierungszeiträume, Zugabezeiträume und Umsetzungszeiträume können, jeweils unabhängig voneinander, 1 Minute bis 24 Stunden betragen. Der Vorkomplexierungszeitraum beträgt insbesondere 1 Minute bis 3 Stunden. Der Zugabezeitraum beträgt vorzugsweise 1 Minute bis 30 Minuten. Der Umsetzungszeitraum beträgt vorzugsweise 20 Minuten bis 5 Stunden.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil einer hohen Reaktivität des Nickel(II)-Ether-Addukts auf. Dadurch ist eine Umsetzung bereits bei niedrigen Temperaturen möglich. Außerdem ist die Verwendung eines Überschusses an Nickelsalz, so wie aus dem Stand der Technik bekannt, nicht notwendig. Darüber hinaus kann ein

Vollumsatz bezüglich des Nickel-(II)-Ether-Addukts und des Reduktionsmittels erzielt werden, was deren anschließende Abtrennung überflüssig macht. Aufgrund der hohen Reaktivität können Verhältnisse von Nickel : Ligand von bis zu 1 : 1 erhalten werden.

- 5 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Lösungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen und von ungesättigten Nitrilen, insbesondere in der Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung von Pentennitrilen und der Hydrocyanierung von Pentennitrilen zu Adiponitril.
- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft auch deren Verwendung in der Isomerisierung von Alkenen und von ungesättigten Nitrilen, insbesondere von 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril.

- Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Addukts. Dieses Nickel(II)-Ether-Addukt kann in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen als Edukt verwendet werden. Dieses Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Addukts ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid mit einem Ether und einem
- 15 Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend Wasser, das Verdünnungsmittel und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt.
- 20

- Das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und der Ether werden vorzugsweise über einen Zeitraum von 3 Minuten bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 5 Minuten bis 3 Stunden, gerührt. Dabei können das Nickel(II)-halogenid und der Ether in Gegenwart eines Verdünnungsmittels gerührt werden. Alternativ ist es auch möglich, das Verdünnungsmittel erst nach dem Rühren zuzugeben.
- 25

- Bei der Herstellung des Nickel(II)-Ether-Addukts wird das Wasser und gegebenenfalls überschüssiger Ether vorzugsweise durch eine azeotrope Destillation mit einem Verdünnungsmittel entfernt. Die azeotrope Destillation führt man vorzugsweise so durch, dass man Wasser aus einer Mischung, enthaltend wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel entfernt, wobei ein Verdünnungsmittel verwendet wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation
- 30 höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid, den Ether und das
- 35 Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser, gegebenenfalls überschüssigem Ether oder des genannten Azetrops oder des genannten Heteroazeotrops von dieser
- 40

Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend das Nickel(II)-Ether-Addukt und das besagte Verdünnungsmittel, destilliert wird.

- 5 Bezüglich der einzusetzenden Nickelhalogenide und Ether wird auf obige Ausführungen zum erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe verwiesen.

- 10 Wasserhaltiges Nickel(II)-halogenid ist ein Nickelhalogenid, welches ausgewählt ist aus der Gruppe von Nickelchlorid, Nickelbromid und Nickeliodid, das mindestens 2 Gew.-% Wasser enthält. Beispiele hierfür sind Nickelchlorid-Dihydrat, Nickelchlorid-Hexahydrat, eine wässrige Lösung von Nickelchlorid, Nickelbromid-Trihydrat, eine wässrige Lösung von Nickelbromid, Nickeliodid-Hydrate oder eine wässrige Lösung von Nickeliodid. Im Fall von Nickelchlorid werden bevorzugt Nickelchlorid-Hexahydrat oder eine wässrige Lösung von Nickelchlorid eingesetzt. Im Fall von Nickelbromid und Nickeliodid werden
15 bevorzugt die wässrigen Lösungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine wässrige Lösung von Nickelchlorid.

- Im Falle einer wässrigen Lösung ist die Konzentration des Nickel(II)-halogenids in Wasser an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Wasser von mindestens
20 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% erwiesen. Als vorteilhaft hat sich ein Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Wasser im Bereich von höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens
25 60 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 40 Gew.-% erwiesen. Aus praktischen Gründen ist es von Vorteil, einen Anteil von Nickelhalogenid in der Mischung aus Nickelhalogenid und Wasser nicht zu überschreiten, der unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen eine Lösung ergibt. Im Falle einer wässrigen Lösung von Nickelchlorid ist es daher aus praktischen Gründen von Vorteil, bei Raumtemperatur
30 einen Anteil von Nickelhalogenid an der Gewichtssumme aus Nickelchlorid und Wassers von höchstens 31 % Gew.-% zu wählen. Bei höheren Temperaturen können entsprechend höhere Konzentrationen gewählt werden, die sich aus der Löslichkeit von Nickelchlorid in Wasser ergeben.

- 35 Der verwendete Ether ist vorzugsweise ein sauerstoffhaltiger, schwefelhaltiger oder gemischt sauerstoff-schwefelhaltiger Ether. Dieser ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Di-sec-butylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether. Als Ethylenglykoldialkylether wird
40 bevorzugt Ethylenglykoldimethylether (1,2-Dimethoxyethan, Glyme) und Ethylenglykoldiethylether verwendet. Als Diethylenglykoldialkylether wird bevorzugt Diethylenglykol-

dimethylether (Diglyme) verwendet. Als Triethylengykoldialkylether wird bevorzugt Triethylengykoldimethylether (Triglyme) verwendet.

Das Verhältnis von Nickelhalogenid zu verwendetem Ether beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1.5, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 1.3.

Die Ausgangsmischung für die Azeotropdestillation kann aus wasserhaltigem Nickel(II)-halogenid und Ether bestehen. Die Ausgangsmischung kann neben wasserhaltigem Nickel(II)-halogenid und Ether weitere Bestandteile enthalten, wie ionische oder nichtionische, organische oder anorganische Verbindungen, insbesondere solche, die mit der Ausgangsmischung homogen einphasig mischbar oder in der Ausgangsmischung löslich sind.

Die Druckbedingungen für die nachfolgende Destillation sind an sich nicht kritisch. Als vorteilhaft haben sich Drücke von mindestens 10^{-4} MPa, vorzugsweise mindestens 10^{-3} MPa, insbesondere mindestens $5 \cdot 10^{-3}$ MPa erwiesen. Als vorteilhaft haben sich Drücke von höchstens 1 MPa, vorzugsweise höchstens $5 \cdot 10^{-1}$ MPa, insbesondere höchstens $1,5 \cdot 10^{-1}$ MPa erwiesen.

In Abhängigkeit von den Druckbedingungen und der Zusammensetzung des zu destillierenden Gemischs stellt sich dann die Destillationstemperatur ein. Bei dieser Temperatur liegt das Verdünnungsmittel vorzugsweise flüssig vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff Verdünnungsmittel sowohl ein einzelnes Verdünnungsmittel wie auch ein Gemisch aus Verdünnungsmitteln verstanden, wobei sich im Falle eines solchen Gemischs die in der vorliegenden Erfindung genannten physikalischen Eigenschaften auf dieses Gemisch beziehen.

Weiterhin weist das Verdünnungsmittel unter diesen Druck- und Temperaturbedingungen vorzugsweise einen Siedepunkt auf, der im Falle der Nichtazeotrop-Bildung des Verdünnungsmittels mit Wasser höher als der von Wasser liegt, vorzugsweise um mindestens 5 °C, insbesondere mindestens 20 °C, und vorzugsweise höchstens 200 °C, insbesondere höchstens 100 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Verdünnungsmittel einsetzen, die mit Wasser ein Azeotrop oder Heteroazeotrop bilden. Die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch ist an sich nicht kritisch. Vorteilhaft sollte man mehr flüssiges Verdünnungsmittel einsetzen als den durch die Azeotrope abzudestillierenden Mengen entspricht, so dass überschüssiges Verdünnungsmittel als Sumpfprodukt verbleibt.

Setzt man ein Verdünnungsmittel ein, das mit Wasser kein Azeotrop bildet, so ist die Menge an Verdünnungsmittel gegenüber der Menge an Wasser in dem Gemisch an sich nicht kritisch.

- 5 Das eingesetzte Verdünnungsmittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezüglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder Mischungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

20

- Setzt man als Verdünnungsmittel ein organisches Nitril bzw. Mischungen, enthaltend mindestens ein organisches Nitril ein, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Verdünnungsmittel so zu wählen, dass in der fertigen Mischung der Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Verdünnungsmittel mindestens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-% beträgt.

25

- Setzt man als Verdünnungsmittel ein organisches Nitril bzw. Mischungen, enthaltend mindestens ein organisches Nitril ein, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Verdünnungsmittel so zu wählen, dass in der fertigen Mischung der Anteil des Nickel(II)-halogenids an der Gewichtssumme aus Nickel(II)-halogenid und Verdünnungsmittel höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% beträgt.

30

- 35 Erfindungsgemäß destilliert man die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser und gegebenenfalls überschüssigem Ether aus dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-Ether-Addukt und das besagte Verdünnungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst die Mischung hergestellt und anschließend destilliert. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird das wasserhaltige Nickelhalogenid, besonders bevorzugt die wässrige Lösung des Nickelhalogenids, während der Destillation nach und nach zu dem siedenden Verdün-

40

nungsmittel zugegeben. Dadurch kann die Bildung eines verfahrenstechnisch schwer zu handhabenden, schmierigen Feststoffs im Wesentlichen vermieden werden.

5 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verdünnungsmittel identisch zu dem Lösemittel, das in dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes verwendet wird.

10 Die Destillationstemperatur der azeotropen Destillation hängt im Wesentlichen von dem verwendeten Ether und von dem verwendeten Verdünnungsmittel ab. In einem System, bei dem 1,2-Dimethoxyethan als Ether und 3-Pentennitril als Verdünnungsmittel verwendet wird, beträgt die Sumpftemperatur beispielsweise 110 bis 160 °C bei der azeotropen Destillation unter Normaldruck. Im gleichen System ist es auch möglich, die azeotrope Destillation unter vermindertem Druck durchzuführen. Beispielsweise ist es
15 möglich, 1,2-Dimethoxyethan und Wasser bei einem Druck von 150 mbar und einer Sumpftemperatur von 80 °C zu entfernen.

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorzugsweise bei einem Druck von höchstens 200 kPa, vorzugsweise höchstens 100 kPa, insbesondere
20 höchste 50 kPa, besonders bevorzugt höchstens 20 kPa, durchführen.

Im Falle von Pentennitril als Verdünnungsmittel kann man die Destillation vorzugsweise bei einem Druck von mindestens 1 kPa, vorzugsweise mindestens 5 kPa, besonders bevorzugt 10 kPa, durchführen.
25

Durch die Wahl geeigneter Verfahrensbedingungen kann dabei die Bildung unterschiedlicher Nickel(II)-Ether-Addukte gesteuert werden. Beispielsweise wird in einem System aus Nickel(II)-chlorid, 1,2-Dimethoxyethan und 3-Pentennitril bei einer Destillation bei Normaldruck und folglich bei erhöhter Temperatur $\text{NiCl}_2 \cdot 0,5 \text{ dme}$ erhalten,
30 während bei einer Destillation im Vakuum und somit bei niedrigeren Temperaturen $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ erhalten wird.

Die Destillation kann vorteilhaft durch einstufige Verdampfung, bevorzugt durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen
35 erfolgen. Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbo-denkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Kolonnen mit Seitenabzug oder Trennwandkolonnen.

40

Das Verfahren kann in Batchfahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

22

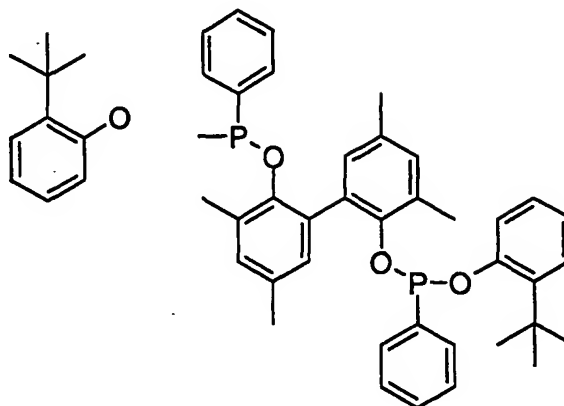
Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Nickel(II)-chlorid-Addukten mit 1,2-Dimethoxyethan und Dioxan.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Bei den Beispielen zur Komplexsynthese wurde als Chelatligand-Lösung eine Lösung des Chelatphosphonits 1

5



1

in 3-Pentennitril (65 Gew.-% Chelat, 35 Gew.-% 3-Pentennitril) eingesetzt.

- 10 Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die hergestellten Komplexlösungen auf ihren Gehalt an aktivem, komplexierten Ni(0) untersucht. Hierzu wurden die Lösungen mit Tri(m/p-tolyl)phosphit (typischerweise 1 g Phosphit pro 1 g Lösung) versetzt und ca. 30 Min bei 80 °C gehalten, um eine vollständige Umkomplexierung zu erzielen. Anschließend wurde für die elektrochemische Oxidation in einer cyclovoltammetrischen Mess-
- 15 apparatur die Strom-Spannungs-Kurve in ruhender Lösung gegen eine Referenzelektrode gemessen, der der Konzentration proportionale Peakstrom ermittelt und über eine Kalibrierung mit Lösungen bekannter Ni(0)-Konzentrationen der Ni(0)-Gehalt der Testlösung – korrigiert um die nachträgliche Verdünnung mit Tri(m/p-tolyl)phosphit – bestimmt. Die in den Beispielen genannten Ni(0)-Werte geben den nach dieser Methode
- 20 bestimmten Gehalt an Ni(0) in Gew.-% bezogen auf die gesamte Reaktionslösung an.

In den Beispielen 1-9 wurde Zinkpulver als Reduktionsmittel eingesetzt:

Beispiel 1:

- 25 In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.3 g (83 mmol) NiCl₂·dme in 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 3 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 3.0 % (86 % Umsatz) gemessen.

30

Beispiel 2:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden nur 7.2 g Zn (110 mmol, 1.3 Äq.) zugesetzt. Nach 3.5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.3 % (94 % Umsatz) gemessen.

5

Beispiel 3:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden nur 6 g Zn (91 mmol, 1.1 Äq.) zugesetzt. Nach 12 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.1 % (89 % Umsatz) gemessen.

10

Beispiel 4:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden nur 17.4 g $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ (79 mmol) eingesetzt, und es wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 30 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.0 % (90 % Umsatz) gemessen.

15

Beispiel 5:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden Ligand und Nickelsalz bei einer Temperatur von nur 60 °C vorgerührt. Anschließend wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 40 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.8 % (80 % Umsatz) gemessen.

20

Beispiel 6:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.1 g (41 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 40 °C gerührt. Es wurden 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.8 % (94 % Umsatz) gemessen.

25

Beispiel 7:

In einem 4-l-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 367 g (1.67 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 260 g 3-Pentennitril und 2000 g Chelatlösung (1.72 mol Ligand) bei 50 °C suspendiert. Anschließend wurden 120 g Zn-Pulver (1.84 mol, 1.1 Äq.) in 30-g-Portionen zugegeben und der Ansatz 4 h bei 50-55 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 3.44 % (96 % Umsatz) gemessen.

30

35

Beispiel 8:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.2 g (42 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 25 g Adipodinitril und 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurden 3 g Zn-Pulver (46 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 5 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.6 % (93 % Umsatz) gemessen.

40

Beispiel 9:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 8 durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers die Temperatur auf 50 °C abgesenkt. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.4 % (86 % Umsatz) gemessen.

5

In den Beispielen 10-13 wurde als Reduktionsmittel Eisenpulver verwendet.

Beispiel 10:

10 In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.3 g (83 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurden 5.3 g Fe-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 30 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.8 % (79 % Umsatz) gemessen.

15 **Beispiel 11:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Fe-Pulvers auf 60 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 3.0 % (84 % Umsatz) gemessen.

20 **Beispiel 12:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (62 % Umsatz) gemessen.

25 **Beispiel 13:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch wurden nur 4.5 g Fe-Pulver (81 mmol, 0.98 Äq.) zugegeben. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.4 % (67 % Umsatz) gemessen.

30 **Im Beispiel 14 wurde als Reduktionsmittel Et_3Al eingesetzt.****Beispiel 14:**

35 In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 6.4 g (29 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 67.3 g Chelatlösung (58 mmol Ligand) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 20.1 g einer 25%igen Lösung von Triethylaluminium in Toluol (44 mmol) langsam zudosiert. Nach Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wurde noch 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.8 % (99 % Umsatz) gemessen.

In den Beispielen 15-17 wurde als Nickelquelle Nickelbromid-DME-Addukt eingesetzt.

40

Beispiel 15:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 8.9 g (29 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ in 4.3 g 3-Pentennitril und 33 g Chelatlösung (29 mmol Ligand) gelöst und 10 Min bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf 25°C wurden 2.4 g Zn-Pulver (37 mmol, 1.25 Äq.) zugegeben und 4 h bei 25°C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.8 % (81 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 16:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 13 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 30°C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.4 % (69 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 17:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 13 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 45°C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.5 % (72 % Umsatz) gemessen.

Bei den Beispielen 18-20 wurde als Ligandlösung eine „Rück-Katalysatorlösung“ eingesetzt, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt und stark an Ni(0) abgereichert worden war. Die Zusammensetzung der Lösung beträgt ca. 20 Gew.-% Pentennitrile, ca. 6 Gew.-% Adipodinitril, ca. 3 Gew.-% andere Nitrile, ca. 70 Gew.-% Ligand (bestehend aus einer Mischung von 40 Mol-% Chelatphosphonit 1 und 60 Mol-% Tri(m/p-tolyl)phosphit) und einem Nickel(0)-Gehalt von nur noch 0.8 Gew.-%.

Beispiel 18:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.1 g (41 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 24 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Rück-Katalysatorlösung versetzt und 15 Min bei 60 °C gerührt. Anschließend wurden 3.4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und 4 h bei 60 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.25 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 6.5 : 1) gemessen.

Beispiel 19:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 18 durchgeführt, jedoch wurden nur 2.8 g Zn-Pulver (43 mmol, 1.1 Äq.) eingesetzt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 6.7 : 1) gemessen.

Beispiel 20:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 18 durchgeführt, jedoch wurden nur 3.1 g (15 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ und 1 g Zn-Pulver (15 mmol, 1.0 Äq.) eingesetzt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (entsprechend einem Verhältnis von P : Ni von 6.7 : 1) gemessen.

In den Beispielen 21 bis 23 wurde als Ligand Tri(m/p-tolylphosphit) eingesetzt.

Beispiel 21:

- 5 In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 10.0 g (45.5 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 52 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 64.2 g (182 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) versetzt und 5 Min bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden 3.3 g Zn-Pulver (50 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.6 % (75 % Um-

10

Beispiel 22:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 21 durchgeführt, jedoch wurden 73 g 3-Pentennitril und 96.2 g (96 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) eingesetzt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.1 % (75 % Umsatz) gemessen.

15

Beispiel 23:

- In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 5.0 g (22.8 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ in 100 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 144.4 g (410 mmol) Tri(m/p-tolylphosphit) versetzt und 5 Min bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden 1.7 g Zn-Pulver (25 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.5 % (98 % Um-

20

In den Beispielen 24 und 25 wurde ein nach Beispiel 33 hergestelltes $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ -Addukt eingesetzt.

25

Beispiel 24:

- Ein nach Beispiel 33 hergestelltes $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ -Addukt (83 mmol Ni) wurde in 13 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 100 g Chelatllösung (86 mmol Ligand) versetzt. Anschließend wurden bei 50 °C 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und der Ansatz 2.5 h bei ca. 55 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (63 % Umsatz) ermittelt, der sich auch nach 4 h bei 50-55 °C nicht erhöhte.

30

Beispiel 25:

- Ein nach Beispiel 33 hergestelltes $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ -Addukt (41 mmol Ni) wurde in 3 g 3-Pentennitril resuspendiert, mit 50 g Chelatllösung (43 mmol Ligand) versetzt und 10 Min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden bei 80 °C 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und der Ansatz 4 h bei ca. 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.6 % (71 % Umsatz) ermittelt.

35

- 40 Im Beispiel 26 wurde ein nach Beispiel 32 hergestelltes $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5 \text{dme}$ -Addukt eingesetzt.

Beispiel 26:

Ein nach Beispiel 32 hergestelltes $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$ -Addukt (83 mmol Ni) wurde in 26 g 3-Pentennitril resuspendiert und mit 200 g Chelatllösung (172 mmol Ligand) versetzt. Anschließend wurden bei 40 °C 7 g Zn-Pulver (107 mmol, 1.3 Äq.) zugegeben und der Ansatz 1 h bei 40 °C gerührt. Da keine Exothermie und Farbänderung beobachtet wurde, wurde der Ansatz auf 80 °C erwärmt und 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (63 % Umsatz) ermittelt.

Im Beispiel 27 wurde die nach Beispiel 34 hergestellte Suspension von $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$ in 3-Pentennitril eingesetzt.

Beispiel 27:

Die nach Beispiel 34 hergestellte Suspension von $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$ -Addukt (815 mmol Ni) in 3-Pentennitril wurde mit 1000 g Chelatllösung (860 mmol Ligand) versetzt und einige Stunden bei 60-70 °C gerührt bis eine homogene Suspension entstanden war. Anschließend wurde auf 50 °C abgekühlt, insgesamt 65 g Zn-Pulver (994 mmol, 1.2 Äq.) in vier Portionen zugegeben, der Ansatz auf 80 °C erwärmt und 4 h gerührt. Dabei wurde eine homogene, klare Lösung erhalten. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.7 % (96 % Umsatz) ermittelt.

In den Beispielen 28-31 wird die Synthese des NiCl_2 -Dioxan-Adduktes und dessen Einsatz in der Komplexsynthese beschrieben.

Beispiel 28:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer und Rückflusskühler wurden 73 g $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (440 mmol) in 189 g 1,4-Dioxan (2.15 mol, 4.8 Äq.) suspendiert und mit 104 g Trimethylorthoformiat (980 mmol, 2.2 Äq.) versetzt. Der Ansatz wurde auf 65 °C erhitzt und 3.5 h refluxiert. Anschließend wurde die gelbe Suspension nach Abkühlen über eine Umkehrfritte abgesaugt und der Rückstand im Aronstrom getrocknet. Nach anschließendem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 95 g $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ (99 %) als gelbes Pulver erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ [%]	Gefunden [%]
Ni	26.9	26.3
Cl	32.6	32.8
C	22.1	16.6
H	3.7	4.5
O	14.7	19.5

Anmerkung zur Analytik: Kationen können den Sauerstoffwert verfälschen.

Beispiel 29:

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.2 g (42 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ in 25 g 3-Pentennitril und 50 g Chelatlösung (43 mmol Ligand) suspendiert und 15 Min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden 3 g Zn-Pulver (46 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (79 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 30:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 29 durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers auf 50 °C abgekühlt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (79 % Umsatz) gemessen.

Beispiel 31:

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 29 durchgeführt, jedoch wurde vor Zugabe des Zn-Pulvers auf 30 °C abgekühlt. Nach 3.5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.0 % (71 % Umsatz) gemessen.

In den Vergleichsbeispielen 1-4 wurde kommerziell erhältliches, wasserfreies Nickelchlorid als Nickelquelle eingesetzt:

20

Vergleichsbeispiel 1:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol) NiCl_2 in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.05 % (1 % Umsatz) gemessen.

25

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Zn-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

30

Vergleichsbeispiel 3:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol) NiCl_2 in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wurden 5.3 g Zn-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 10 h bei 60-65 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.16 % (4 % Umsatz) gemessen.

35

Vergleichsbeispiel 4:

Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 3 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 10 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

5

In den Beispielen 32-35 wird die Synthese des Nickelchlorid-DME-Adduktes beschrieben:

Beispiel 32:

- 10 In einer 500-ml-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 19.4 g (82 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 g Wasser gelöst, mit 11.1 g (123 mmol, 1.5 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurden ca. 150 ml 3-Pentennitril zugegeben und bei Normaldruck unter Rückfluss das Wasser ausgekreist (Sumpftemperatur 110-116 °C). Nach ca. 30 Min. wurden 36 ml
- 15 Wasserphase (mit abdestilliertem Überschuss DME) erhalten. Der Rückstand, ein gelber, breiiger Feststoff, wurde dann fast bis zur Trockene eingeeengt, eine kleine Probe entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ [%]	Gefunden [%]	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$
Ni	26.7	33	33.6
Cl	32.3	40.8	40.6
C	21.9	11.7	13.7
H	4.6	2.4	2.9
O	14.6	8.5	9.1

20

Beispiel 33:

- In einer 250-ml-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 19.7 g (83 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 g Wasser gelöst, mit 11.3 g (125 mmol, 1.5 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan und 100 g 3-Pentennitril versetzt und die zweiphasige Mischung bei Raumtemperatur
- 25 3 d gerührt. Anschließend wurde bei ca. 150 mbar auf Rückfluss erhitzt (Sumpf max. 80°C) und das Wasser ausgekreist (30.5 g Wasserphase). Nachdem kein Wasser mehr erhalten wurde, wurde der Ansatz bis zur Trockene eingeeengt. Eine kleine Probe wurde entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ [%]	Gefunden [%]
Ni	26.7	28.5
Cl	32.3	35.9
C	21.9	21.0
H	4.6	3.0
O	14.6	6.8

Anmerkung zur Analytik: Kationen können den Sauerstoffwert verfälschen.

Beispiel 34:

- 5 In einer 2-l-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 135 g (815 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 212 g (2.35 mol, 2.9 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan und 500 g 3-Pentennitril suspendiert. Anschließend wurde bei Normaldruck unter Rückfluss das Wasser und der Überschuss DME ausgekreist. Es wurde eine sehr dickflüssige, teils inhomogene Suspension in 3-Pentennitril erhalten.

10

Beispiel 35:

In einem Erlenmeyerkolben wurden 98.5 g (410 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 g Wasser gelöst, mit 56.5 g (630 mmol, 1.5 Äq.) 1,2-Dimethoxyethan versetzt und bei Raumtemperatur einige Stunden gerührt (Lösung 1).

15

In einer 1-l-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 350 g 3-Pentennitril bei 150 mbar auf Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde zu dem refluxierenden 3-Pentennitril Lösung 1 gerade so schnell zugetropft wie im Wasserauskreiser das Wasser der Reaktionsmischung entzogen wurde. Es wurde eine feine, über mehrere

20 Tage stabile Suspension erhalten.

Es wurde von der Suspension eine kleine Probe (ca. 70 g) entnommen, abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

25 Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ [%]	Gefunden [%]	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot 0.5\text{dme}$
Ni	26.7	33	33.6
Cl	32.3	40.1	40.6
C	21.9	6.2	13.7
H	4.6	2.9	2.9
O	14.6	16.7	9.1

Anmerkung zur Analytik: Kationen können den Sauerstoffwert verfälschen.

Vergleichsbeispiel 5 beschreibt den Syntheseversuch von $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ aus NiCl_2 und DME.

Vergleichsbeispiel 5:

- In einer 250-ml-Rührapparatur wurden unter Argon 25.9 g kristallwasserfreies Nickelchlorid in 83 g 1,2-Dimethoxyethan suspendiert und unter Rückfluss 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert, über Nacht im Argonstrom getrocknet und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 30-40 °C nachgetrocknet. Es wurden 26.5 g Rückstand erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dme}$ [%]	Gefunden [%]
Ni	26.7	33
Cl	32.3	39.9
C	21.9	11.4
H	4.6	2.9
O	14.6	11.5

10

Im Beispiel 36 wird die Synthese des Nickelchlorid-Dioxan-Adduktes beschrieben:

Beispiel 36:

- In einem Erlenmeyerkolben wurden 49.3 g (207 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 g Wasser gelöst, mit 27.8 g (316 mmol, 1.5 Äq.) 1,4-Dioxan versetzt und bei Raumtemperatur 2 Stunden gerührt (Lösung 1).

- In einer 250-ml-Rührapparatur mit Wasserauskreiser wurden 350 g 3-Pentennitril bei Normaldruck auf Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde zu dem refluxierenden 3-Pentennitril Lösung 1 gerade so schnell zugetropft wie im Wasserauskreiser das Wasser der Reaktionsmischung entzogen wurde. Es wurde eine feine Suspension erhalten.

- Es wurde von der Suspension eine kleine Probe entnommen, abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Elementaranalyse:

	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dioxan}$ [%]	Gefunden [%]	Theorie $\text{NiCl}_2 \cdot 0.75 \text{ dioxan}$
Ni	27.0	28.5	30.0
Cl	32.6	34.3	36.2
C	22.1	16.4	18.4
H	3.7	3.5	3.1
O	14.7	12.3	12.3

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexes enthaltend mindestens ein Nickel-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Li-
5 ganden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-Ether-Addukt in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt hergestellt wird, indem man ein Nickelhalogenid in Wasser löst, mit ei-
10 nem Ether und einem organischen Nitril, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend Wasser und gegebenenfalls Ether entfernt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt einen Ether enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
15 aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der
20 mindestens eine phosphorhaltige Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand zweizählig ist.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand aus einer Ligandlösung stammt, die als Katalysatorlösung bereits in Hydrocyanierungsreaktionen verwendet wurde.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das
30 Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die elektropositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hydriden und Wasserstoff.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die
35 Reduktion in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwassertsoffen oder Mischungen davon.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das
40 Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- (1) Herstellung einer Lösung oder Suspension des mindestens einen Nickel(II)-Ether-Addukts und des mindestens einen Liganden in einem Lösungsmittel unter Inertgas,
 - 5 (2) Rühren der aus Verfahrensschritt (1) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C für einen Zeitraum von 1 Minute bis 24 Stunden zur Vorkomplexierung,
 - (3) Zugabe des Reduktionsmittels bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C zu
10 der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension,
 - (4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Temperatur von 20 bis 120 °C.
- 15 10. Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltende Mischungen, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9.
 11. Verwendung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen gemäß Anspruch 10 in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von Alkenen
20 und in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.
 12. Verfahren zur Herstellung eines Nickel(II)-Ether-Addukts, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nickel(II)-halogenid in Wasser löst, mit einem Ether und einem Verdünnungsmittel, gegebenenfalls unter Rühren, versetzt und anschließend
25 Wasser und gegebenenfalls überschüssigen Ether entfernt.
 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickel(II)-halogenide ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Nickel(II)-chlorid, Nickel(II)-bromid und Nickel(II)-iodid.
30
 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Nickel(II)-Ether-Addukt durch ein Verfahren zur Entfernung von Wasser aus einer Mischung, enthaltend das entsprechende wasserhaltige Nickel(II)-halogenid und den entsprechenden Ether, hergestellt wird, wobei die Mischung mit einem Verdünnungsmittel versetzt wird, dessen Siedepunkt im Falle der Nichtazeotrop-
35 Bildung des genannten Verdünnungsmittels mit Wasser unter den Druckbedingungen der nachfolgend genannten Destillation höher ist als der Siedepunkt von Wasser und das an diesem Siedepunkt des Wassers flüssig vorliegt oder das ein Azeotrop oder Heteroazeotrop mit Wasser unter den Druck- und Temperaturbedingungen der nachfolgend genannten Destillation bildet, und die Mischung, enthaltend das wasserhaltige Nickel(II)-halogenid, den Ether und das Verdünnungsmittel, unter Abtrennung von Wasser oder des genannten Azeotrops oder
40

des genannten Heteroazeotrops von dieser Mischung und unter Erhalt einer wasserfreien Mischung, enthaltend Nickel(II)-halogenid und das besagte Verdünnungsmittel destilliert wird.

- 5 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungsmittel ein organisches Verdünnungsmittel mit mindestens einer Nitrilgruppe ist.
- 10 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ether einsetzt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Diisopropylether, Dibutylether, Ethylenglykoldialkylether, Diethylenglykoldialkylether und Triethylenglykoldialkylether.